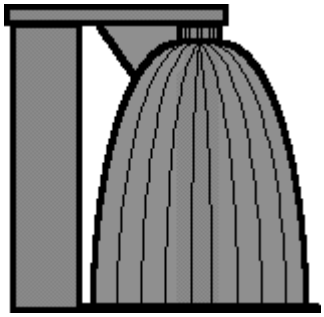
Technische Universität Dresden

Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
Professur für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik



Preiswerte Biogasentschwefelung an Sekundärrohstoffen

Projektinformation

Dipl.-Ing. Andreas Polster
Dr.-Ing. Joachim Brummack

Kurzporträt des Verfahrensentwicklers

Das Arbeitsgebiet „Umwelttechnik“ stellt im heutigen Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik und seinen Vorläufern seit 1972 einen Schwerpunkt dar. Bis1989 waren es vor allem strategische Forschungen zur abfallarmen und –freien Technologie, die kombiniert mit anwendungsorientierten Arbeiten zur Stoffkreislaufschließung in Betrieben die Arbeit bestimmten, sind es heute vor allem die biologischen Verfahren zur Behandlung von Abfällen und ausgewählten nachwachsenden Rohstoffen. Dazu zählt auch die Aufbereitung von Biogas für eine energetische Nutzung. In der Lehre werden Vorlesungen zu den Themen Umwelttechnik, produkt- und produktionsintegrierter Umweltschutz und speziell zur Entsorgungs- und Aufbereitungstechnik angeboten. Eine Übersicht über alle Aktivitäten unseres Lehrstuhls findet sich auf unserer Homepage http://www.tvt-uvt.tu-dresden.de.

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. Andreas Polster

Tel: 0351 463-33282
Fax: 0351 463-37169
E-Mail: Andreas.Polster@mailbox.tu-dresden.de

Projektpartner:

Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft, vertreten durch das **Sächsische Landesamt für Umwelt und Geologie**, Sachgebiet: Energieeffiziens
Ansprechpartner: Herr Werner Tel.: 0351 8928164

Produktions- und Umweltservice GmbH, Lauta
Ansprechpartner: Herr Leiker Tel.: 035722 94453

HeGo Biotec GmbH, Berlin
Ansprechpartner: Herr Dr. Otto Tel.: 030 84718551

1. Grundsätze der Verfahrensentwicklung

Die Notwendigkeit einer gründlichen Biogasentschwefelung begründet sich einerseits aus der Reduktion der Schwefeldioxidemissionen bei der energetischen Nutzung sowie andererseits aus dem wirtschaftlichen Gebot zum Schutz der eingesetzten Technik. Für die Entschwefelung von Biogas kommen grundsätzlich verschiedene Verfahren in Frage. Im Freistaat Sachsen ist ein Großteil der bestehenden Anlagen in landwirtschaftlichen Betrieben mit einem Leistungsbereich bis ca. $500kW_{,el}$ installiert. Es handelt sich dabei um kleine bis mittlere Anlagengrößen, die von den Betreibern in der Regel als Nebenanlagen unterhalten werden. Die dem derzeitigen Stand der Technik entsprechenden Verfahren zur Biogasentschwefelung besitzen verschiedene Nachteile. Biologische Verfahren sind störungsempfindlich und haben eine geringe Lastwechseldynamik, industrielle sowie chemikalienintensive Verfahren kommen aus Kostengründen für Betreiber kleiner und mittlere Anlagen meist nicht in Frage. Als Alternative erscheinen die Adsorptionsverfahren auf Basis preiswerter, eisenhaltiger Sekundärrohstoffe geeignet, den Anforderungen einer Biogasentschwefelung im ländlichen Raum zu genügen.

Aus der Iststandsanalyse wurden folgende Zielstellungen abgeleitet:

- einfache und sichere Prozessführung
- Schwefelwasserstoffgehalt im Reingas nach dem Adsorber < 20ppm
- hohe Lastwechseldynamik bei Substratumstellung
- Vermeidung langer Anfahrzeiten
- Lange Standzeit des Materials (hohe Beladungskapazität)
- Verzicht auf den Einsatz von Spezialausrüstungen, Hardwareminimierung
- Eignung der Verfahrens für eine Vielzahl von Einsatzfällen
- einfache Integration in vorhandene Hardwaresysteme
- problemlose Entsorgung der beladenen Masse

2. Verfahrensbeschreibung

2.1. Funktionsprinzip

Die Schwefelwasserstoffentfernung aus Biogas mittels chemischer Adsorption an Eisenoxiden ist allgemein bekannt. Das H_2S wird dabei durch einen Behälter geleitet, der die eisenoxidhaltige Reinigungsmasse enthält. Je nach Auslegung der Apparatur erfolgt die Entfernung des Schwefelwasserstoffs quantitativ, d.h. das <u>Biogas ist anschließend schwefelfrei</u>.

Die Reinigung geschieht nach folgendem Chemismus:

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 6H_2O \qquad \Delta_R H = -63kJ$$

Durch Luftzusatz ist die Reinigungsmasse anschließend wieder regenerierbar:

$$Fe_2S_3 + 3H_2O + 1{,}5O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3S \qquad \Delta_R H = -603kJ$$

Beide Schritte lassen sich simultan in einem Apparat durchführen, dazu werden 1-2% Luft in den Biogasstrom eingeblasen. Die Reaktion verläuft jetzt quasikatalytisch, entsprechend den zusammengefassten obigen Gleichungen:

$$3H_2O + 1{,}5O_2 \rightarrow 3H_2S + 3S \qquad \Delta_R H = -666kJ$$

Theoretisch würde kein Verbrauch an Reinigungsmasse auftreten, in der Praxis verbleibt jedoch der elementare Schwefel an der Oberfläche der Reinigungsmasse und verhindert eine weitere Reaktion. In Bestimmten Abständen muss daher ein Austausch der Reinigungsmasse erfolgen. Durch simultane Reinigung und Regeneration wird das Entschwefelungspotenzial der Reinigungsmasse optimal genutzt. Da anderweitig kein Eintrag von schädlichen Bestandteilen erfolgt, kann die Entsorgung auf normalen Deponien vorgenommen werden.

2.2. Gasreinigungsmassen

Die adsorptive Biogasentschwefelung ist prinzipiell an allen eisenhaltigen porösen Festkörperoberflächen möglich. Mit zunehmender Schüttungs- und Einzelkornporosität erhöhen sich die Entschwefelungskapazität und die Standzeit der Reinigungsmasse. Die Notwendigkeit einer schütt- und fließfähigen, sowie leicht durchströmbaren Schüttung bedingt ein pelletiertes Material mit definierten Eigenschaften für Korngröße, Porosität, Schüttdichte und mechanische Festigkeit. Gefordert ist ein Produkt mit enger Korngrößenverteilung, das bei optimaler Aufnahmekapazität für Schwefelwasserstoff den mechanischen und strömungstechnischen Anforderungen während des Einsatzes im Entschwefelungsprozess genügt.

Die als Sekundärrohstoff anfallenden eisenhaltigen Grundmassen aus der Wasseraufbereitung und Stahlproduktion, die für die Herstellung von Entschwefelungsmassen verwendet werden, sind in ihrer Anfallform für diesen Einsatzzweck ungeeignet. Erst durch die Zugabe von Stabilisierungsmitteln und anschließender Trocknung werden die notwendigen großen Oberflächen erzeugt und mechanische Stabilität erreicht. Der negative Einfluss der Zuschlagstoffe auf die Beladungskapazität verlangt optimale Dosierung um maximale Entschwefelungskapazitäten zu erzielen.

Zur Herstellung der Gasreinigungsmasse wird die eisenhaltige Grundmatrix mit den Stabilisierungszusätzen Kalk und Gips in definierten Masseverhältnissen in einem Pflugscharmischer unter Wasserzugabe gemischt. Die Bindemittel absorbieren das Wasser und fixieren die einzelnen Substanzen. Im nächsten Schritt wird die entstehende Masse pelletiert und abschließend konvektiv getrocknet.

2.3. Technische Realisierung der adsorptiven Entschwefelung

Nur die räumliche Trennung von Gärung und Schwefelwasserstoffreinigung ermöglicht ein optimales Betreiben beider parallellaufender Prozesse. Ein höherer apparativer Aufwand ist dafür jedoch unvermeidbar.

Der Chemismus der Trockengasentschwefelung von Biogasen an eisenoxidhaltigen Reinigungsmassen ist bereits im vorletzten Kapitel beschrieben. Dabei werden hohe Beladungsraten durch die Möglichkeit der Regeneration erzielt und die Schwefelkon-

zentration des Rohgases auf ca. 0 – 20ppm im Reingas gesenkt. Bei älteren Anlagen wurden Reinigung und Regeneration getrennt in zwei Behältern durchgeführt. Adsorption und Oxidation wurden dann wechselseitig durch Umschalten vorgenommen. Beide Reaktionen lassen sich aber auch in einem Behälter parallel durchführen, dabei werden dem Rohgasvolumenstrom 1-2Vol% Luft beigemischt. Dies ist ein entscheidender Faktor bei der Kostenminimierung für die zu installierende Hardware.

Die Reinigungsmasse wird dem Aufnahmebehälter (Adsorber) von oben in granulierter Form zugeführt. Dadurch ist der Druckverlust relativ gering und die Masse ist fließfähig. Die bei der Regenerierung entstehende Wärme ($\Delta_R H$ = -603kJ) reicht aus um die Reinigungsmasse trocken zu halten und die Fließfähigkeit zu gewährleisten. Eine entsprechende Menge verbrauchter, nicht mehr regenerierfähiger Reinigungsmasse wird dem Behälter über eine Austragsschleuse entnommen. Das Biogas durchströmt den Adsorber im Gegenstrom zur Reinigungsmasse von unten nach oben. Dadurch wird gewährleistet, dass stets frische und aktive Masse die Feinreinigung übernimmt um eine optimale Schwefelwasserstoffentfernung zu gewährleisten. Dieser Prozess kann auch diskontinuierlich betrieben werden, die verbrauchte Gasreinigungsmasse würde in entsprechenden Intervallen komplett ausgetauscht werden.

Die Kombination des Verfahrens mit einer biologischen Entschwefelung durch Lufteinblasen in den Gasraum des Fermenters erscheint aus verfahrenstechnischer sowie ökonomischer Sicht sehr sinnvoll (vgl Kapitel 3.2). Durch die biologische Vorreinigung können bei entsprechender Auslegung H_2S-Gehalte im Biogas von im Mittel ca. 500ppm eingehalten werden. Die Feinreinigung erfolgt dann über den Adsorptionsfilter, wobei der H_2S-Gehalte im Reingas unter 20ppm liegt. Der zusätzliche apparatetechnische Aufwand würde sich auf das Gebläse zur Luftdosierung in den Fermenter beschränken, gleichzeitig wird auch die Standzeit der Gasreinigungsmasse verlängert. Im Falle von Anlagen, die bereits die biologische Biogasentschwefelung im Gasraum des Fermenters verwenden, könnte bei Bedarf die adsorptive Entschwefelung kostengünstig nachgerüstet werden. Ein weiterer Kostensenkungseffekt ergibt sich daraus, dass der für die biologische Entschwefelung überstöchiometrisch einzutragende Luftvolumenstrom gleichzeitig für die Regeneration des Adsorbens nutzbar ist.

3. Ableitung durchsatzangepasster Strategien zur Biogasentschwefelung

3.1. Zielstellung

Eine Befragung unter Betreibern von Biogasanlagen im Freistaat Sachsen bestätigt einen real vorhandenen Bedarf an zuverlässig arbeitenden Entschwefelungstechnologien. Erwartungsgemäß stellt die Kostenfrage das Entscheidungskriterium für die Anwendung solcher Technologien dar. Eine optimale Kostengestaltung für eine Entschwefelung lässt sich durch eine Kombination der adsorptiven Biogasentschwefelung mit einer biologische Vorreinigung im Gasraum des fermenters erreichen. Eine solche Strategie verleiht dem Entschwefelungsprozess an einer landwirtschaftlichen Biogasanlage eine hohe wirtschaftliche sowie verfahrenstechnische Flexibilität. Daraus lässt sich zwingend schlussfolgern, dass die Orientierung bei der Entwicklung von Entschwefelungsstrategien nur in Richtung kostenminimierter Modularbauweise

unter Ausnutzung der spezifischen Vorteile verschiedener Technologien erfolgen kann.

3.2. Überblick über alternative Verfahren

Die zur Adsorption an eisenhaltigen Sekundärrohstoffen alternativen, dem Stand der Technik entsprechenden Verfahren zur Biogasentschwefelung für kleine und mittlere Anlagen sind als Übersicht in **Tabellen 1** enthalten.

Tabelle 1: Überblick über alternative Technologien der Biogasentschwefelung für kleine und mittlere Anlagen

Verfahren	Interne biologische Entschwefelung	Externe biologische Entschwefelung	Eisensalze
Wirkprinzip	Mikrobiologisch	Mikrobiologisch	Chemisch
Technische Realisierung	Einblasen von Luft in den Fermenter	Entschwefelung in externem biologischen Reaktor	Zugabe von Eisenchlorid bzw. Eisensulfat in das Gärsubstrat, Ausfällung
Produkt der H_2S Umwandlung	schweflige Säure, Elementarschwefel	schweflige Säure, Elementarschwefel	Eisensulfid
Reingaskonzentration	200-500ppm	< 100ppm	200-900ppm je nach Dosierung und Verteilung im Reaktor
Kosten	- Investitionskosten: ca. 1000€ - Betriebskosten: gering	- Investitionskosten: ca. 70.000-80.000€ - Betriebskosten: gering (NPK Dünger, Energie, Prozesswasser)	- Investitionskosten: gering (Dosierung) - Betriebskosten: hoch (ca. 100€/t Eisensalz)
Vorteile	- einfach - geringe Kosten	- sicher - gut nachrüstbar	- Unabhängig von den Lebensbedingungen der Schwefelbakterien - keine Hemmung der Methanbildner
Nachteile	- unzuverlässig, v.a. bei Kofermentation - Schweflige Säure korrodiert Betonfermenter	z.T. sehr hohe Investitionskosten	- Belastung der Nährstoffbilanz - Probleme bei der Verteilung im Reaktor - große Mengen für sichere Entschwefelung nötig

Die Interne Entschwefelung im Gasraum des Fermenters ist mit <1000€ einmaligen Investitionskosten das preiswerteste und mit Abstand am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Biogasentschwefelung. Der finanzielle Vorteil wird jedoch durch prozesstechnische Nachteile relativiert. In vielen Fällen ist die Entschwefelungsleistung unzureichend, es kommt zu hohen Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Verbrennungsgas. Ursachen dafür sind unzureichende Sauerstoffkonzentration und zu geringe Besiedlungsflächen für die schwefelwasserstoffumwandelnden Bakterienpopulationen im Gasraum des Fermenters. Vor allem bei älteren Fermentern aus nicht säurefestem Beton besteht die Gefahr der Säurekorrosion im Gasbereich. Schweflige Säure, ein Produkt der internen biologischen Entschwefelung, löst den Kalk im Zement und zerstört so den Beton.

Die Entschwefelungsleistung des externen biologischen Verfahrens ist weitaus höher, da den schwefelwasserstoffumwandelnden Mikroorganismen durch die räumliche Trennung zum Fermenter optimale Lebensbedingungen geschaffen werden können. Dies erfordert jedoch einen hohen apparate- und regelungstechnischen Aufwand. Je nach Anlagenausführung ist im landwirtschaftlichen Bereich mit Investitionskosten zwischen 60.000 und 70.000€ zu rechnen. Die Sauerstoffzufuhr erfolgt kontinuierlich durch überstöchiometrische Lufteinblasung (8-12% des Biogasvolumenstroms). Um diesen Betrag erhöht sich entsprechend auch die Biogasmenge, wobei der Methangehalt im Verbrennungsgas und damit auch der Heizwert sinken (die absolute Methanmenge bleibt konstant). Innerhalb der Entschwefelungskolonne wird eine Mikroorganismensuspension stetig im Kreislauf gefördert, so dass der Schwefelwasserstoff im Gegenstromverfahren in die Flüssigphase überführt wird. Die Realisierung der für die Mikroorganismen optimalen Lebensbedingungen erfolgt über Temperatur- und pH Wert Einstellung sowie die Zugabe eines Nährmediums (Faulschlamm, Abwasser oder Flüssigdünger N,P,K 8,8,6) und Wasser. Für 1kg zu entschwefelndes H_2S/h sind ca. 1,25-1,5kg NPK-Dünger pro Tag zuzuführen (1kg H_2S/h entspricht einem zu entschwefelnden Volumenstrom von 200m³/h Biogas mit einer Schwefelwasserstoffkonzentration von 3300ppm). Für 1kg Dünger sind Kosten in Höhe von 0,50€ anzusetzen. Überschüssiger Dünger und der mikrobiell erzeugte Schwefel werden mit der Auskreisung dem Endlager und damit dem Boden zugeführt (geschlossener Stoffkreislauf). In dem Falle, dass die Temperierung der Kolonne über den Kühlkreislauf des BHKW realisiert wird, liegt der elektrische Energieverbrauch einer solchen Entschwefelungsanlage zwischen 2 und 2,5kW (Anschlussleistung in der Regel 3,5kW). Der Wartungsaufwand im täglichen Betrieb beschränkt sich auf 2x15min (Erfahrungswert eines Anlagenbetreibers), der Aufwand für notwendige Reinigungsarbeiten ist darin natürlich nicht berücksichtigt.

Die Zugabe von Eisensalzen zur Schwefelwasserstoffbindung direkt im Gärsubstrat hat den Vorteil der Unabhängigkeit von den Lebensbedingungen schwefelumwandelnder Mikroorganismen. Um die Schwefelwasserstoffkonzentration im Verbrennungsgas nachhaltig zu senken muss jedoch mehr Eisensalz zugegeben werden als für den Schwefelgehalt des Gärrests nötig wäre, da mit dem Eisen beispielsweise auch in Gülle enthaltenes Phosphat reagiert. Untersuchungen an einer Kofermentationsanlage durch die Universität Stuttgart-Hohenheim zeigten, dass 124g Eisen-II-Sulfat je Kubikmeter Biogas nötig waren um den Schwefelwasserstoffgehalt von 2300ppm auf 20ppm im Verbrennungsgas zu senken. Die Kosten für die Chemikalie liegen <100€ je Tonne. Weiterhin ist zu beachten, dass die in der Düngemittelverordnung zugelassenen Eisensalze nur bis zu einem Anteil von 5% eingesetzt werden dürfen.

3.3. Ableitung durchsatzangepasster Entschwefelungsstrategien

Mit der Ableitung durchsatzangepasster Entschwefelungsstrategien soll Anwendern der Biogastechnologie eine ökonomisch und ökologisch ausgerichtete sowie prozesstechnisch fundierte Entscheidungsgrundlage für die im Einzelfall am besten geeignete Anlagenkonfiguration bei der Biogasensentschwefelung geschaffen werden. Dafür soll unter Berücksichtigung der im letzten Kapitel getroffenen Aussagen ein Vergleich der jährlichen Kosten für die folgenden Entschwefelungsverfahren erfolgen:

- Adsorption an eisenhaltigen Sekundärrohstoffen
- Externe biologische Entschwefelung
- Kombination von Interner biologischer Entschwefelung im Gasraum des Fermenters und nachgeschalteter Adsorption an eisenhaltigen Sekundärrohstoffen

Die Randbedingungen für einen Kostenvergleich orientieren sich dabei an den üblichen Prozessparametern landwirtschaftlicher Biogasanlagen:

- Gasanfall: 50 – 210m³/h
- H_2S-Gehalt Rohgas: 1000 – 3400ppm
- Anlagenstandzeit: 15 Jahre
- Jährliche Wartungskosten: 3% der Anlageninvestitionssumme (Schätzung)

Einen Vergleich der spezifischen Entschwefelungskosten ([€/(a*∅m³/h*∅ppm] gibt **Diagramm 1**, dabei blieben Energie- und Wasserkosten unberücksichtigt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Kostenverläufe nebeneinander gestellt. Daraus lassen sich die ökonomisch sinnvollen Entschwefelungsstrategien für kleine und mittlere Anlagengrößen in Abhängigkeit der Biogasproduktion ableiten:

- Verfahren mit hohen Investitionskosten sowie geringen durchsatzabhängigen Kosten (externe biologische Entschwefelung) für Anlagen mit hohem Schwefelwasserstoffdurchsatz (Gasproduktion $\geq$ 210m^3/h, Schwefelwasserstoffkonzentration >1000ppm)

- Verfahren mit mittleren Investitionskosten und höheren durchsatzabhängigen Kosten (adsorptive Biogasentschwefelung) für Anlagen mit geringem Schwefelwasserstoffdurchsatz (Gasproduktion $\leq$ 75m^3/h, Schwefelwasserstoffkonzentration $\leq$ 2000ppm)

- Verfahrenskombination mit mittleren Investitionskosten sowie mittleren durchsatzabhängigen Kosten (adsorptive Biogasentschwefelung in Kombination mit interner biologischer Entschwefelung im Gasraum des Fermenters) für Anlagen mit mittlerem Schwefelwasserstoffdurchsatz (75m³/h < Gasproduktion $\leq$ 125m^3/h, Schwefelwasserstoffkonzentration $\leq$ 3400ppm)

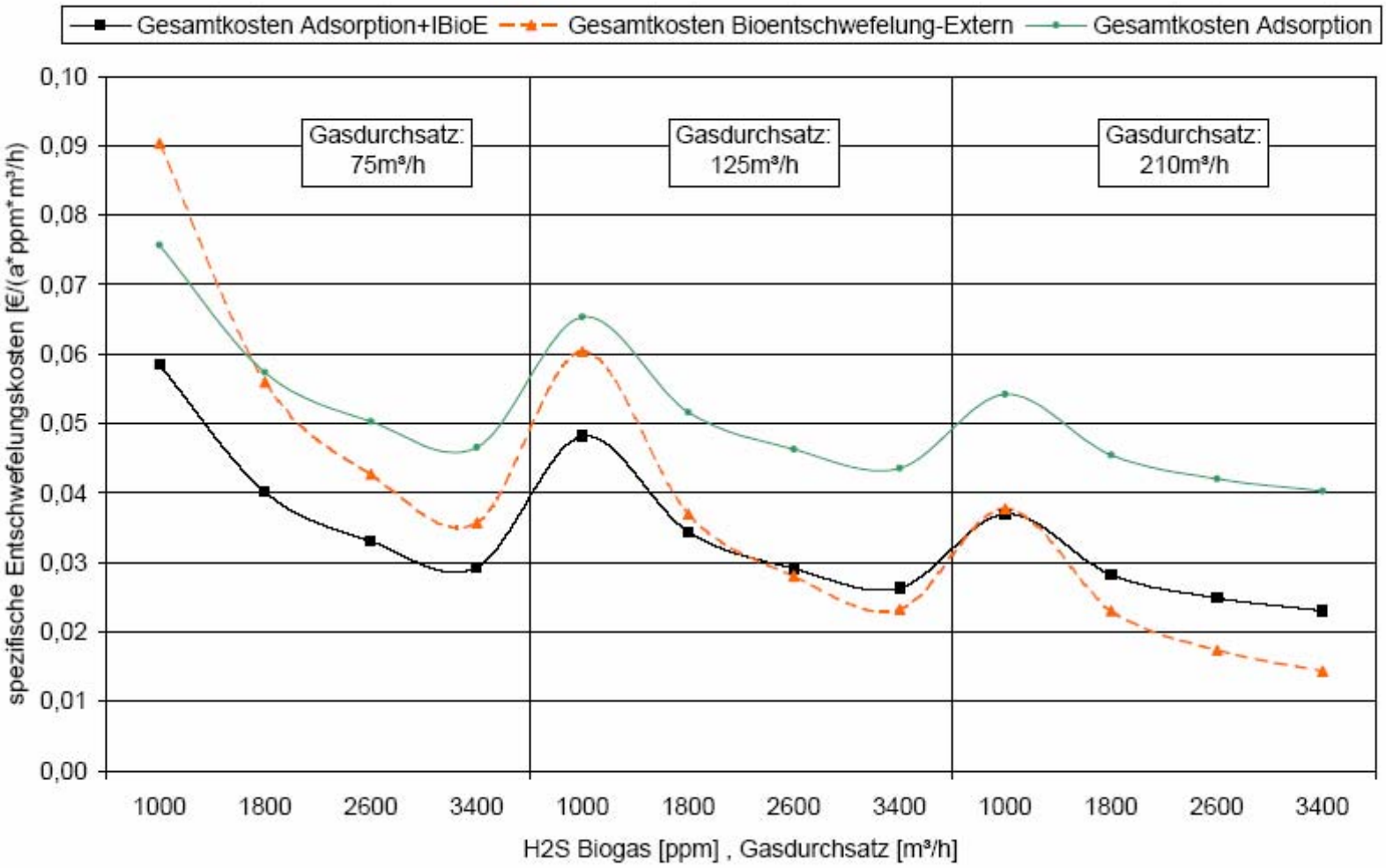


Diagramm 1: Vergleich der verfahrensspezifischen Entschwefelungskosten

4. Zusammenfassung

Die chemisorptive Biogasentschwefelung ist prinzipiell an allen eisenhaltigen Festkörperoberflächen möglich. Besonders geeignet sind poröse Materialien, die über eine hohe spezifische Oberfläche verfügen. Als reaktive Komponente sind Schlämme aus der Trink- und Grubenwasseraufbereitung sowie Abbeizmassen aus der Metallbearbeitung geeignet. Allen gemeinsam sind niedrige Beschaffungskosten und eine regionale Verfügbarkeit im Freistaat Sachsen. In einem umfangreichen Versuchsprogramm wurden die einsatzrelevanten Eigenschaften dieser Materialien an einer landwirtschaftlichen Biogasanlage unter Praxisbedingungen untersucht. Auf dieser Basis konnten die prozesstechnischen und ökonomischen Randbedingungen der adsorptiven Biogasentschwefelung für konkrete Einsatzbedingungen definiert werden.

Für die adsorptive Biogasentschwefelung stellen vertikal stehende Festbettadsorber die geeignete Bauform dar. Vorteile sind die konstruktiv einfache Gestaltung sowie der geringe thermische und mechanische Verschleiß des Adsorbens. Mit einer detaillierten Analyse der für den Verfahrensbetreiber anfallenden Gesamtkosten wurden die ökonomischen Einsatzrandbedingungen für die adsorptive Biogasentschwefelung abgeleitet sowie sinnvolle Kostensenkungspotenziale aufgezeigt. Die Bilanzierung erfolgt unter Beachtung der durchschnittlichen Biogasdurchsätze von landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Des Weiteren erfolgte eine technisch-ökonomische Analyse alternativer Entschwefelungsverfahren für den Leistungsbereich bis 500kW$_{el}$. Auf dieser Basis wurden technisch - ökonomisch orientierte Entschwefelungsstrategien definiert.